

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
16 mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/38116 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/13**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03428

(22) Date de dépôt international :  
6 novembre 2001 (06.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/14319 8 novembre 2000 (08.11.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **COT-  
TARD, François** [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,  
F-92300 Levallois-Perret (FR). **DE LA METTRIE,  
Roland** [FR/FR]; 6, Boulevard d'Angleterre, F-78110 Le  
Vesinet (FR).

(74) Mandataire : **MISZPUTEN, Laurent**; L'Oréal - DPI, 6,  
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES COMPRISING A CATIONIC ASSOCIATIVE  
POLYURETHANE

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLY-  
URETHANE ASSOCIATIF CATIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratinous fibres, in particular human keratinous fibres  
and more particularly hair, comprising, in a medium suitable for oxidation dyeing, at least an oxidation colouring agent, and further-  
more at least a cationic associative polyurethane. The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres  
kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un  
colorant d'oxydation, et en outre un polyuréthane associatif cationique. L'invention concerne également les procédés et dispositifs  
de teinture mettant en oeuvre ladite composition.



WO 02/38116 A1

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES  
COMPRENANT UN POLYURETHANE ASSOCIATIF CATIONIQUE.**

5 La présente invention concerne une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un polyuréthane associatif cationique.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

15 Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des  
20 composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux afin qu'il  
30 ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen  
35 d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales  
5 prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants d'oxydation, et les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient  
10 maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en  
15 apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques, si on introduit (i) soit dans la composition contenant le ou les colorants d'oxydation et éventuellement le ou les coupleurs [ou composition A], soit (ii) dans la composition oxydante [ou composition B], ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace d'un polyuréthane associatif cationique.

20

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, et en particulier les  
25 cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polyuréthane associatif cationique.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui comprend au moins un colorant d'oxydation et au moins un  
30 polyuréthane associatif cationique et un agent oxydant.

Par "composition prête à l'emploi", on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou  
plusieurs compositions.

35

L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, consistant à

appliquer sur les fibres au moins une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition B contenant au moins un agent oxydant qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition A ou qui est appliquée  
5 séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polyuréthane associatif cationique étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs  
10 compartiments pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux.

Un dispositif à 2 compartiments selon l'invention comprend un compartiment renfermant une composition A1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et un autre compartiment renfermant une composition B1  
15 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, le polyuréthane associatif cationique étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.

Un autre dispositif, à 3 compartiments selon l'invention, comprend un premier  
20 compartiment renfermant une composition A2 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment renfermant une composition B2 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renfermant une composition C comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polyuréthane associatif cationique, la  
25 composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également comprendre un polyuréthane associatif cationique.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront  
30 encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

35 Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes (comportant au moins une chaîne

grasse) par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

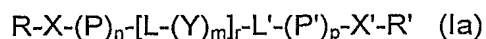
#### Polyuréthanes associatifs cationiques

5 Les polyuréthanes associatifs cationiques selon la présente invention sont plus particulièrement choisis parmi les polyuréthanes amphiphiles associatifs cationiques, hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Le terme "hydrosoluble" ou "soluble dans l'eau" concernant les polyuréthanes associatifs de la présente invention signifie que ces polymères ont une solubilité dans  
10 l'eau à température ambiante au moins égale à 1 % en poids, c'est-à-dire que jusqu'à cette concentration, aucun précipité ne peut être détecté à l'œil nu et la solution est parfaitement limpide et homogène.

On entend par polyuréthanes "hydrodispersibles" ou "dispersibles dans l'eau" des polymères qui, lorsqu'on les met en suspension dans l'eau, forment spontanément des  
15 globules ayant une taille moyenne, mesurée par diffusion de la lumière sur un appareil de type Coulter, comprise entre 5 nm et 600 nm, et en particulier entre 5 nm et 500 nm.

La famille de polyuréthanes associatifs cationiques selon l'invention a été décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français N°-0009609; elle peut être  
20 représentée par la formule générale (Ia) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe  
25 ou un atome d'hydrogène ;

X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L" ;

L, L' et L", identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un  
30 diisocyanate ;

P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50  
35 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;  
la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

Dans un mode de réalisation préféré des polyuréthanes de la présente invention, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

5 Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) décrite ci-dessus et dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X, X' représentent chacun un groupe L'',

n et p valent entre 1 et 1000 et

10 L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X,

15 X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent 0, et L, L', L'', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de  
20 l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

25

Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

30 X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,

n et p valent zéro, et

L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

35 La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1000 et 400 000 et idéalement entre 1000 et 300 000.

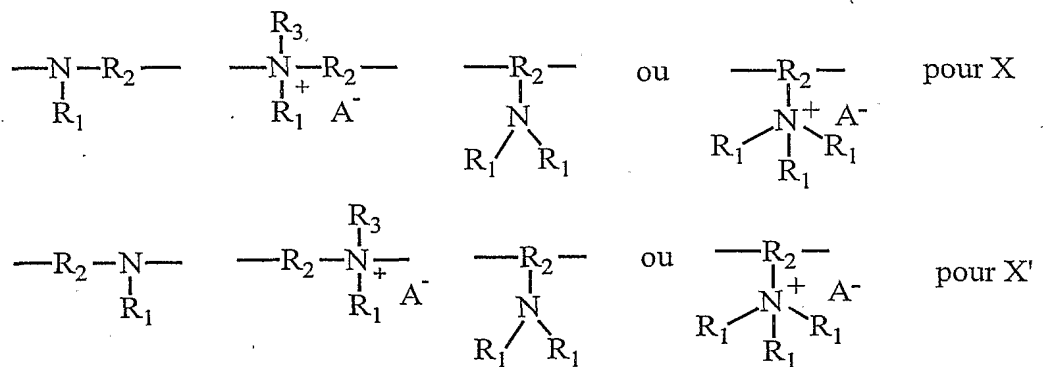
Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou

plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou  
siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe  
comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de  
carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de  
18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé  
monofonctionnel.

A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que  
l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également  
désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou  
quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :



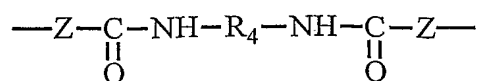
dans lesquelles :

R<sub>2</sub> représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou  
ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou  
plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi  
parmi N, S, O, P ;

R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,  
linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant  
être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A<sup>-</sup> est un contre-ion physiologiquement acceptable.

Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :

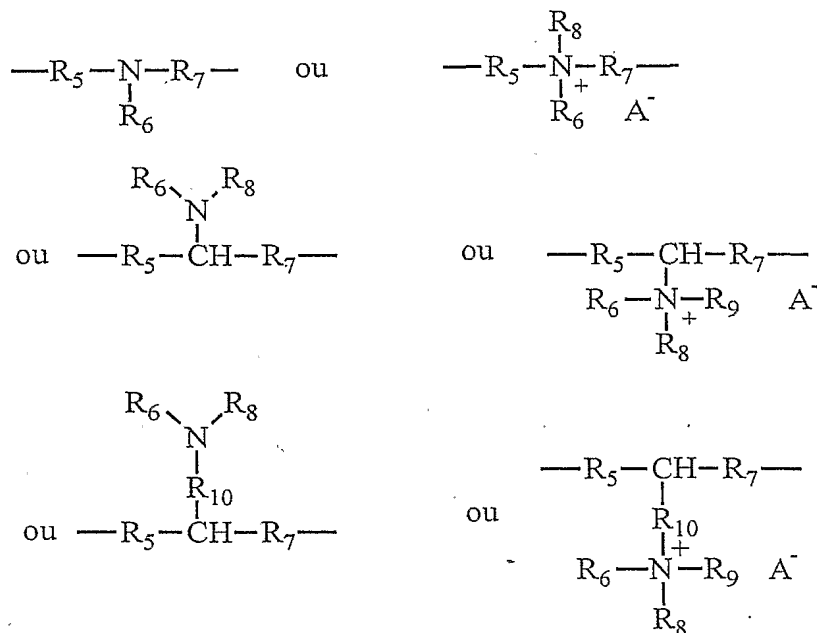


dans laquelle :

Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

R<sub>4</sub> représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> ont les mêmes significations que R<sub>2</sub> défini précédemment;

R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> ont les mêmes significations que R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> définis précédemment ;

R<sub>10</sub> représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et A<sup>-</sup> est un contre-ion physiologiquement acceptable.

En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre

préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (Ia) selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :



dans lesquelles  $Z$ ,  $P$ ,  $P'$ ,  $n$  et  $p$  sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia)  
35 est un diisocyanate correspondant à la formule :



dans laquelle  $R_4$  est défini plus haut.

A titre d'exemple, on peut citer le méthylènediphényl-diisocyanate, le méthylènenecyclohexanediisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluènediisocyanate, le naphthalènediisocyanate, le butanediisocyanate, l'hexanediisocyanate.

5

Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (Ia).

10

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné - hydroxyle.

15

Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (Ia) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

20

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

25

Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

30

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

35

Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (Ia) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

5 Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.  
Lesdits polyuréthanes associatifs cationiques sont hydrosolubles ou hydrodispersibles.

10

Dans la composition de teinture selon l'invention, le ou les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

15

Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

20

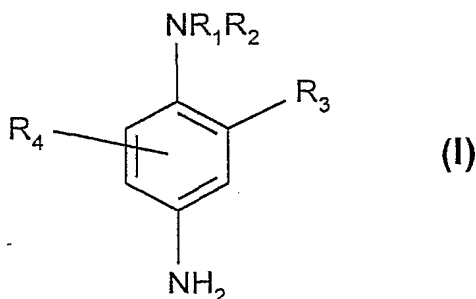
Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para- aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition avec un acide .

25

On peut notamment citer :

- (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

5 R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements  
10 alkyle, hydroxy ou uréido ;

R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

15 R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

20

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la, paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy-paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)-

30

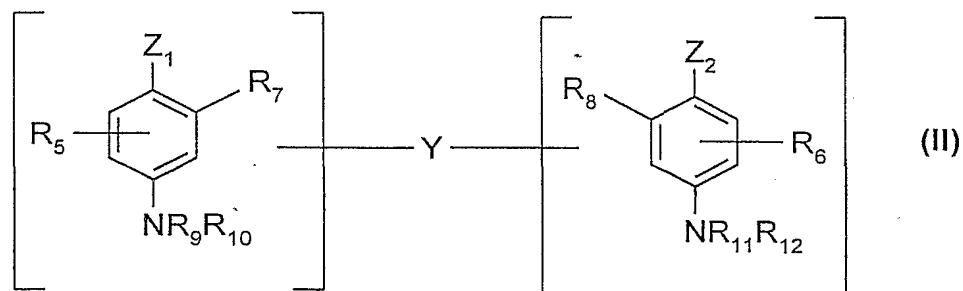
35

paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

-(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH<sub>2</sub> pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un bras de liaison Y ;

- $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;  
 étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

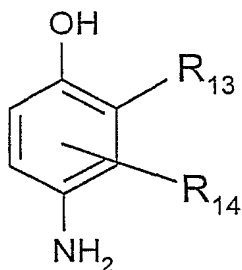
5

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

- 10 Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la  
 15 N,N'-bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl)-éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane  
 20 ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(III)

25

dans laquelle :

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .

R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

5 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β-hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

- (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

-(V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-

30

35

pyrimidin-7-ylamino)-éthanol; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino  
15 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole, et leurs sels  
20 d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8% en poids environ de ce poids.

30

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles,

35

les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

La composition A et/ou la composition B peuvent en outre plus particulièrement contenir, au moins un polymère substantif amphotère ou cationique différent des polyuréthanes associatifs cationiques de l'invention.

#### Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

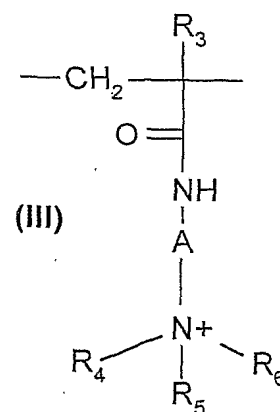
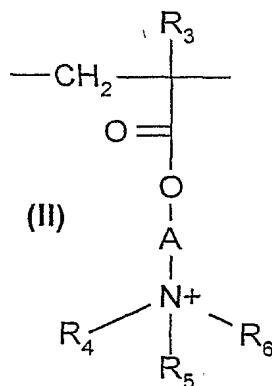
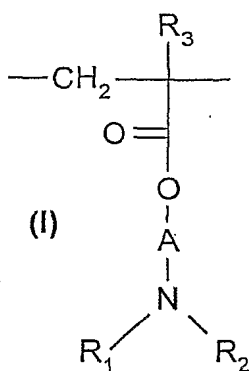
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

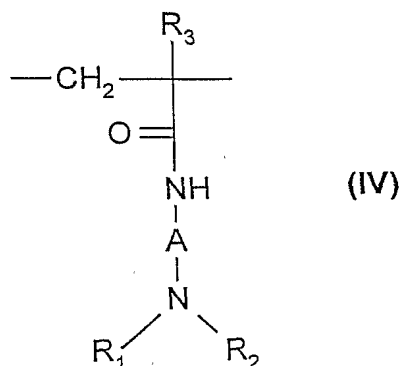
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:





dans lesquelles:

$\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

$\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hlogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharidés cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommages de guar contenant des groupements

cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société

5 MEYHALL.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride; un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

25

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

30

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

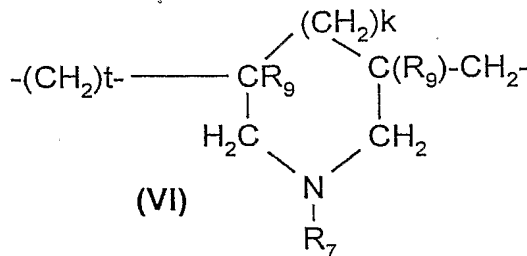
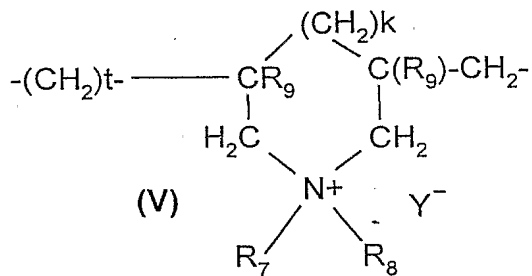
35

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un

acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



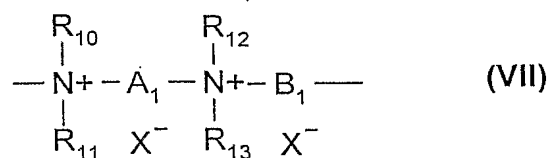
formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub>

désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de

carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) (10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

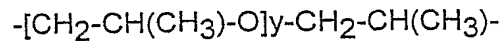
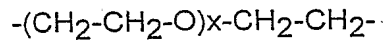
R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel D désigne :

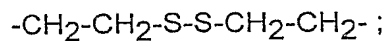
a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



5 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un  
10 radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



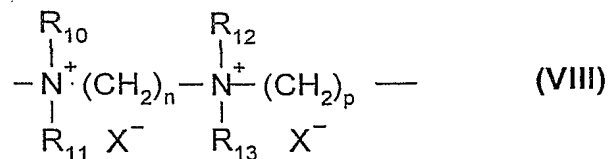
d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$ .

De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise  
15 entre 1000 et 100000.

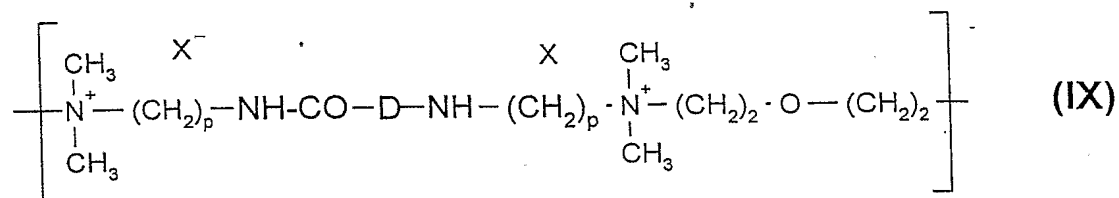
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et  
20 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



25 dans laquelle  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

30 (11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4

5 ou à 7,  $\text{X}^-$  est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

10 Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

15

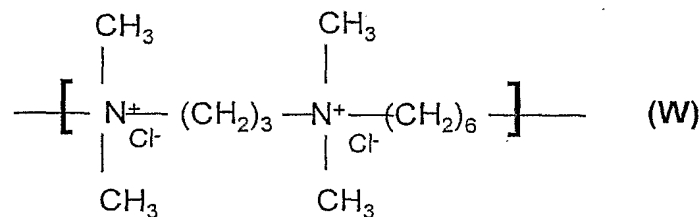
(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) trialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut  
20 plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de  
30 méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont

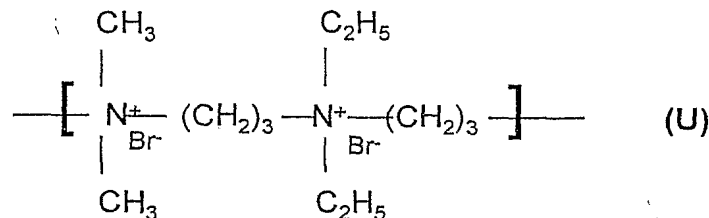
commercialisées sous les noms de " SALCARE<sup>®</sup> SC 95 " et " SALCARE<sup>®</sup> SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

5 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

10 Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



15 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



20 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

25

#### Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la

chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

5 K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a  
10 été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

15 (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les  
20 dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

25 Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :  
30 a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,  
b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

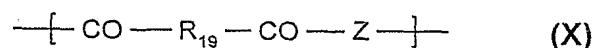
c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

- 5 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertobutyl-acrylamide, le N-tertiooctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.
- 10 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl-  
15 aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

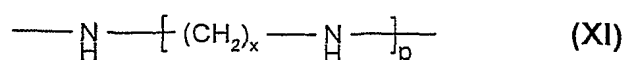
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est. Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

- 20 (3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



- dans laquelle R<sub>19</sub> représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester  
25 d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



30

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $p=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



5

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical  $-NH-(CH_2)_6-NH-$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par

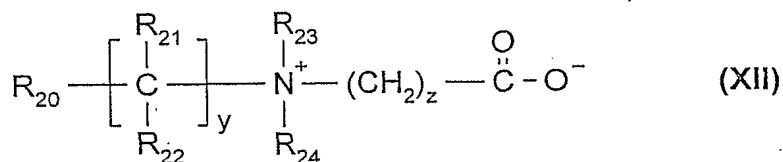
10 groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme

15 par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



20

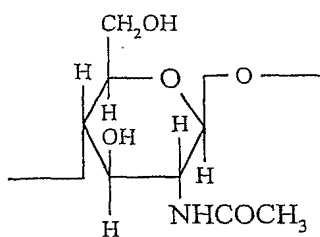
dans laquelle  $R_{20}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_{21}$  et  $R_{22}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle

25 façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{23}$  et  $R_{24}$  ne dépasse pas 10.

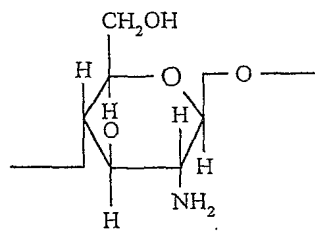
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates; des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

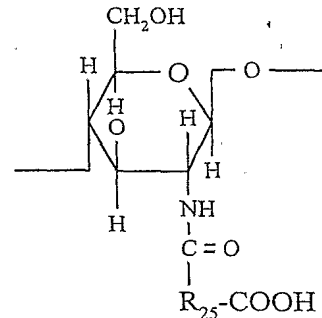
- (5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)

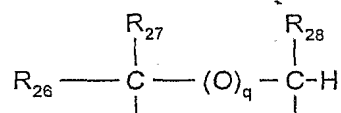


(XIV)



(XV)

- le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R<sub>25</sub> représente un radical de formule :

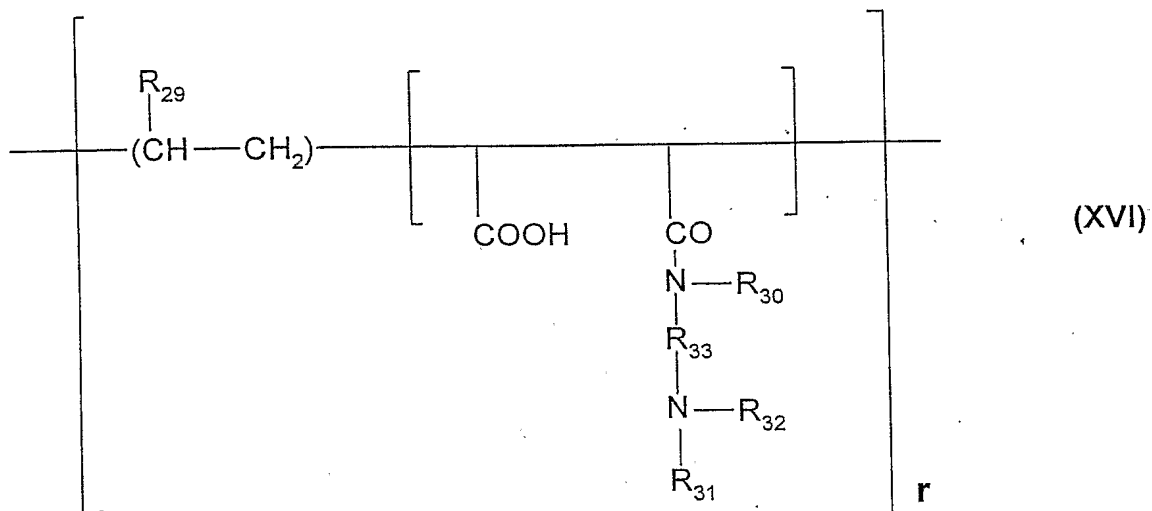


dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

- si q=0, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- ou si q=1, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

- (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle  $R_{29}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  
 5 phényle,  $R_{30}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  
 $R_{31}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{32}$   
 désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la  
 formule :  $-R_{33}-\text{N}(R_{31})_2$ ,  $R_{33}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  
 10  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $R_{31}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus,  
 ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de  
 carbone,

$r$  est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre  
 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

15 a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de  
 sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical



20 et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical  
 bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7

- atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



10

- et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- (9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

- 25 Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

- Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

5 Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

10 A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, 15  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside 20 sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, 25 palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques 30 polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

35 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions

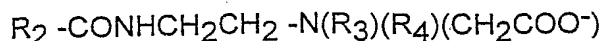
Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

20

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

30 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_2$ -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ;

et

5  $R_2'$ -CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(B)(C)

dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO<sub>3</sub>H.

10  $R_2'$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_9$  -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

15 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

20 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

#### (iv) Tensioactifs cationiques :

25 Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialalkylbenzylammonium, de trialalkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les  
30 oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulose (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les  
5 homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs ioniques ou non ioniques tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44, ou 46 par  
10 la société ROHM & HAAS et ELFACOS T210 et T212 par la société AKZO.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

15 Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylque,  
20 monoéthylque et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de  
25 préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition A peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des  
30 cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, des polymères associatifs autres que ceux de l'invention, et en particulier des polyuréthanes polyéthers associatifs non-  
35 ioniques.

Ladite composition peut également comprendre des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

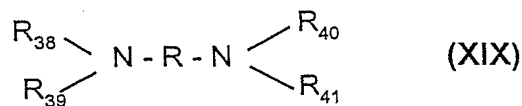
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition prête à l'emploi ou dans la composition B, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale A et de la composition oxydante B], est généralement compris entre les valeurs 4 et 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub>, identiques ou différents, 5  
représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides 10  
sulfoniques.

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions A et B décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, 15  
et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation mais sans polyuréthane associatif cationique, une composition A'' 20  
comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique, et à mélanger au moment de l'emploi ces compositions A', A'' avec la composition B, puis à appliquer et laisser agir le mélange obtenu comme précédemment.

25 Selon lesdits procédés, les compositions A, A' et/ou B peuvent comprendre en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensio-actif.

Des exemples concrets illustrant l'invention sont indiqués ci-après, sans pour autant 30  
présenter un caractère limitatif.

### EXEMPLES :

On a préparé les compositions suivantes :  
(quantités exprimées en grammes)

#### Composition oxydante :

35 Alcool gras.....2,3

- Alcool gras oxyéthyléné.....0,6  
 Amide grasse.....0,9  
 Glycérine.....0,5  
 Peroxyde d'hydrogène.....7,5  
 5 parfum.....qs  
 Eau déminéralisée....qsp.....100

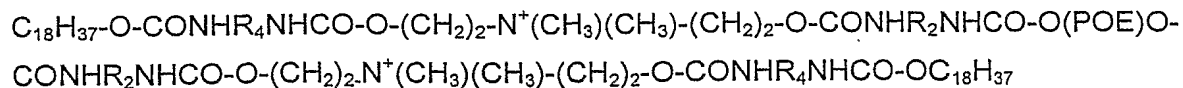
Compositions colorantes :

	A	B
alcools gras oxyéthylénés.....	32,5	32,5
Acide oléique.....	2	2
Alcool oléique.....	1,8	1,8
Amide gras.....	4	4
Glycérine.....	3	3
Polymère cationique de formule (W) en solution à 60% dans l'eau.....	1,2MA*	1,2MA*
Merquat 280.....	2	2
Agent séquestrant.....	qs	qs
Réducteur.....	qs	qs
Ammoniaque (20% NH <sub>3</sub> ).....	8	8
Paraphénylènediamine.....	0,324	0,324
2-méthyl 4-amino phénol.....	0,369	0,369
Polymère 1.....	1,0MA*	
Polymère 2.....		1,0MA*
Eau.....qsp.....	100g	100g

MA\* = Matière Active

10

Le polymère 1 est le polymère suivant :



avec :

15

R<sub>4</sub> = méthylènedicyclohexyle

contre ion : CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

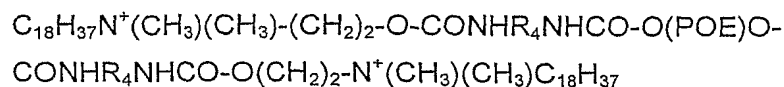
Il est synthétisé à partir des réactifs suivants :

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH..... 2 moles

Méthylènedicyclohexyldiisocyanate..... 4 moles  
 Polyéthylèneglycol..... 1 mole  
 N-méthyléthanolamine..... 2 moles  
 Agent quaternisant  $(CH_3)_2SO_4$ ..... 2 moles

5

Le polymère 2 est le polymère suivant :



10 avec :

$R_4$  = méthylènedicyclohexyle

Contre ion :  $Cl^-$

Il est synthétisé à partir des réactifs suivants :

15 Méthylènedicyclohexyldiisocyanate..... 2 moles  
 Polyéthylèneglycol..... 1 mole  
 N,N-diméthyléthanolamine..... 2 moles  
 Agent quaternisant  $C_{18}H_{37}OH$ ..... 2 moles

20

Les compositions colorantes ont été mélangées, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante.

25 On a appliqué les mélanges obtenus sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampoing standard, à nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.

Les cheveux ont été teints dans les deux cas dans une nuance pourpre-rouge puissante.

30

REVENDICATIONS

1. Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres  
 5 kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant dans un milieu  
 approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, caractérisée par le fait  
 qu'elle comprend en outre au moins un polyuréthane associatif cationique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le polyuréthane  
 associatif cationique est de formule (Ia) suivante :

10 
$$R-X-(P)_n-[L-(Y)_m]_r-L'-(P')_p-X'-R' \quad (Ia)$$

dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe  
 ou un atome d'hydrogène ;

15 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant  
 une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le  
 groupement L" ;

L, L' et L", identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un  
 diisocyanate ;

20 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant  
 une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50  
 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

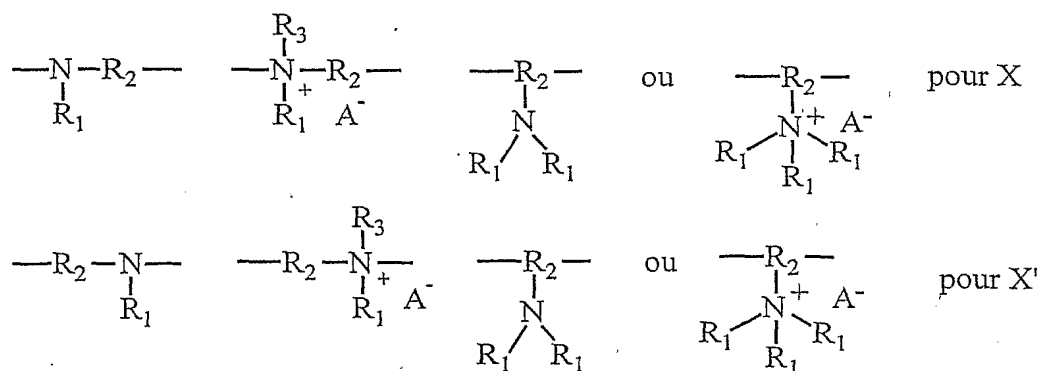
25 la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au  
 moins un groupement hydrophobe.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait R et R' représentent tous  
 les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un  
 30 groupe L", n et p valent entre 1 et 1000 et L, L', L", P, P', Y et m ont la signification  
 indiquée dans la revendication 2.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que R et R' représentent  
 tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les  
 35 deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire, n et p valent  
 zéro, et L, L', Y et m ont la signification indiquée dans la revendication 2.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que R et R' représentent un radical ou un polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, dans laquelle un ou plusieurs des atomes de carbone peut être remplacé par un hétéroatome choisi parmi S, N, O et P, ou à chaîne siliconée ou perfluorée.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée par le fait que X et X' représentent l'une des formules :



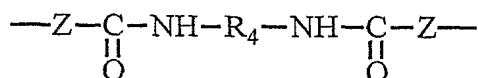
10 dans lesquelles :

R<sub>2</sub> représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

15 R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A<sup>-</sup> est un contre-ion physiologiquement acceptable.

20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que les groupements L, L' et L'', identiques ou différents, représentent la formule :

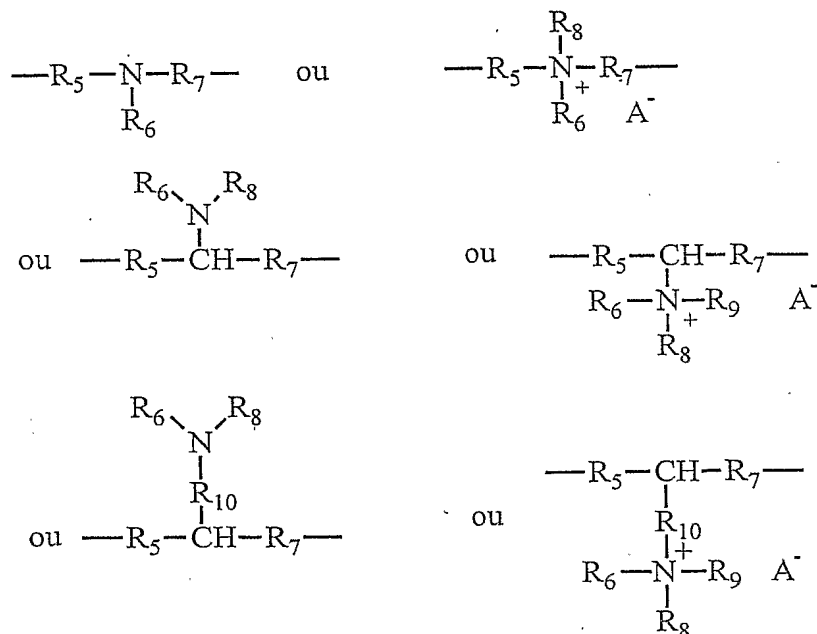


dans laquelle :

Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

25 R<sub>4</sub> représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou non saturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée par le fait que les groupements P et P', identiques ou différents, représentent au moins l'une des formules suivantes :



5 dans lesquelles :

R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> ont les mêmes significations que R<sub>2</sub> ;

R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> ont les mêmes significations que R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> ;

R<sub>10</sub> représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et

10 A<sup>-</sup> est un contre-ion physiologiquement acceptable.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que Y représente un groupe dérivé d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou de propylèneglycol, ou un groupe dérivé d'un polymère choisi parmi les polyéthers, les polyester sulfonés et les polyamides sulfonés.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 500000, de préférence entre 1000 et 400000 et en particulier entre 1000 et 300000.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

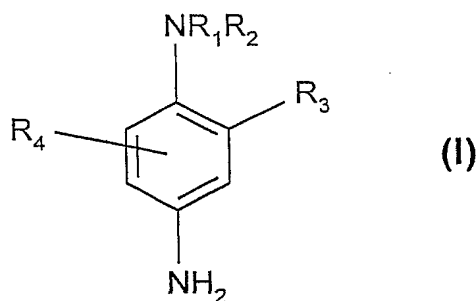
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une base d'oxydation.

15

15. Composition selon les revendications 13 ou 14, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

20

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante :



dans laquelle :

25  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$

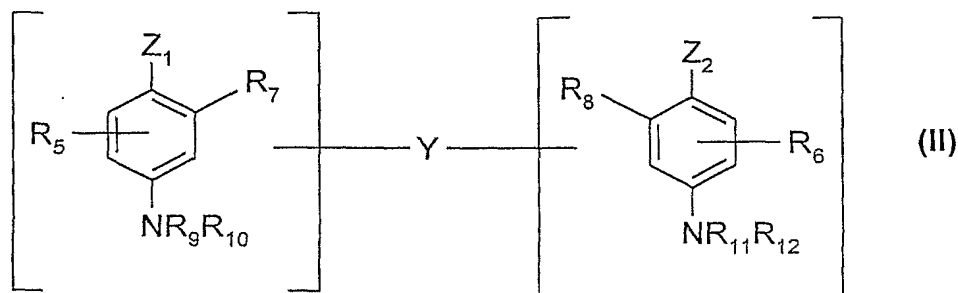
30 substitué par un groupement azoté ;

$R_1$  et  $R_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido;

- 5  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

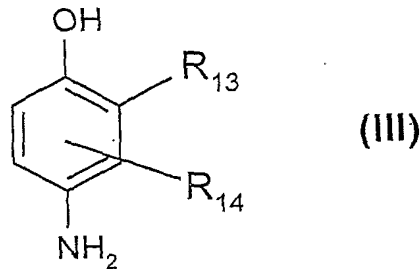
- 10 17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante :



dans laquelle :

- 15 -  $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes
- 20 d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
- $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
- 25 -  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

18. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les paraaminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante :



dans laquelle :

5  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  
10  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ).

19. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques dont les pyrazolopyrimidines, les dérivés pyrazoliques.

15

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 21. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

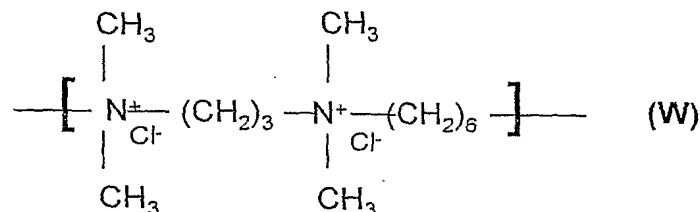
22. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 ou 21, caractérisée par le  
25 fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 22, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les  
30 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre des colorants directs.

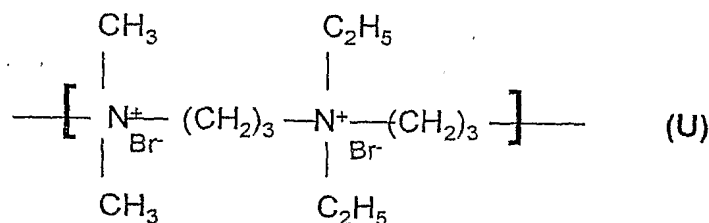
25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère substantif amphotère ou un polymère substantif cationique différent du ou des polyuréthanes associatifs cationiques décrits à l'une quelconque des revendications 2 à 12.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :



15

27. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :



20

28. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthylallylammonium.

25

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisée par le fait que le ou les polymères substantifs cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.
- 5 31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% en poids, du poids total de la composition.
- 10 32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un agent épaississant additionnel.
33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que l'agent épaississant additionnel est un dérivé de cellulose, un dérivé de guar, une gomme d'origine microbienne, un épaississant synthétique.
- 15 34. Composition selon les revendications 32 ou 33, caractérisée par le fait que le ou les agents épaississants additionnels représentent 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 20 35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 36. Composition prête à l'emploi selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un agent oxydant.
37. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.
- 30 38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
- 35 39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

40. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.

5 41. Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres au moins une composition A comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition B comprenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition A ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.

15

42. Procédé selon la revendication 41, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-avant, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20

43. Procédé de teinture des fibres kératiniques en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation, mais sans polyuréthane associatif cationique défini à l'une quelconque des revendications 1-12, une autre composition A'' comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique défini selon les revendications 1 à 12, et une composition oxydante B, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

25

30

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 42, caractérisé par le fait que la composition A et/ou la composition B comprennent en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère et au moins un tensioactif.

35

45. Procédé selon la revendication 43, caractérisé par le fait que la composition A' et/ou la composition B comprennent en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensioactif.

5

46. Dispositif à 2 compartiments ou « Kit » pour la teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition A1 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et qu'un autre compartiment renferme une composition B1 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, au moins un polyuréthane associatif cationique défini à l'une quelconque des revendications 1-12 étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.

10

47. Dispositif à 3 compartiments pour la teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition A2 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, soit au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment renferme une composition B2 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renferme une composition C comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1-12, la composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également comprendre un polyuréthane associatif cationique défini aux revendications 1-12.

15

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationa l application No  
PCT/FR 01/03428

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 876 463 A (BROWN KEITH C ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) column 13, line 7 - line 21 example 52	
A	US 5 807 957 A (KRAUSER SCOTT F ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) abstract	
A	US 5 478 562 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 26 December 1995 (1995-12-26) abstract; claim 1	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2002

Date of mailing of the international search report

04/04/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03428

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5876463	A	02-03-1999	US 5735907 A	07-04-1998
			CA 2221943 A1	06-06-1998
			EP 0852943 A1	15-07-1998
			JP 10182376 A	07-07-1998
			CA 2176093 A1	08-12-1996
			EP 0747036 A2	11-12-1996
			JP 8333225 A	17-12-1996
			US 5951718 A	14-09-1999
US 5807957	A	15-09-1998	AU 5903698 A	17-07-1998
			EP 0946621 A1	06-10-1999
			JP 2001507386 T	05-06-2001
			WO 9828355 A1	02-07-1998
US 5478562	A	26-12-1995	FR 2687069 A1	13-08-1993
			AT 140616 T	15-08-1996
			CA 2088895 A1	08-08-1993
			DE 69303735 D1	29-08-1996
			DE 69303735 T2	28-11-1996
			DK 555155 T3	02-12-1996
			EP 0555155 A1	11-08-1993
			ES 2090897 T3	16-10-1996
			GR 3021296 T3	31-01-1997
			JP 5255040 A	05-10-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 01/03428

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 A61K7/13		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 876 463 A (BROWN KEITH C ET AL) 2 mars 1999 (1999-03-02) colonne 13, ligne 7 - ligne 21 exemple 52	
A	US 5 807 957 A (KRAUSER SCOTT F ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) abrégé	
A	US 5 478 562 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 26 décembre 1995 (1995-12-26) abrégé; revendication 1	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">26 mars 2002</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">04/04/2002</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Stienon, P</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman

ationale No

PCT/FR 01/03428

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5876463	A	02-03-1999	US 5735907 A	07-04-1998
			CA 2221943 A1	06-06-1998
			EP 0852943 A1	15-07-1998
			JP 10182376 A	07-07-1998
			CA 2176093 A1	08-12-1996
			EP 0747036 A2	11-12-1996
			JP 8333225 A	17-12-1996
			US 5951718 A	14-09-1999
US 5807957	A	15-09-1998	AU 5903698 A	17-07-1998
			EP 0946621 A1	06-10-1999
			JP 2001507386 T	05-06-2001
			WO 9828355 A1	02-07-1998
US 5478562	A	26-12-1995	FR 2687069 A1	13-08-1993
			AT 140616 T	15-08-1996
			CA 2088895 A1	08-08-1993
			DE 69303735 D1	29-08-1996
			DE 69303735 T2	28-11-1996
			DK 555155 T3	02-12-1996
			EP 0555155 A1	11-08-1993
			ES 2090897 T3	16-10-1996
			GR 3021296 T3	31-01-1997
			JP 5255040 A	05-10-1993